

DOI: 10.11883/bzycj-2024-0117

含煤基固废漂珠低爆速乳化炸药的 爆炸特性和热安全性*

韦 箫¹, 程扬帆¹, 朱容康¹, 孙仁浩^{1,2}, 汪 泉¹

(1. 安徽理工大学化工与爆破学院, 安徽 淮南 232001;

2. 安徽理工大学安全科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 选用粉煤灰中的漂珠作为敏化剂和惰性添加剂来制备低爆速乳化炸药, 研究了漂珠粒径和含量对乳化炸药爆炸特性和安全性的影响; 采用探针法、铅柱压缩法和空中爆炸测试法分别测得添加不同粒径含量漂珠乳化炸药的爆速、猛度和空中爆炸冲击波参数, 并通过储存期实验和热分析实验对乳化炸药进行安全性测试。结果表明, 乳化炸药的爆速、猛度、冲击波峰值压力、正冲量和正压作用时间均随漂珠含量的增加呈先增大后降低的趋势。当漂珠质量分数为 15% 时, 乳化炸药的爆轰性能最佳; 当漂珠质量分数为 45% 时, 炸药的爆速显著降低, 爆速范围在 2191~2312 m/s, 可满足爆炸焊接用炸药的使用条件。此外, 漂珠含量相同时, 添加 $D_{50}=79\ \mu\text{m}$ 漂珠的乳化炸药爆轰性能要高于添加 $D_{50}=116\ \mu\text{m}$ 和 $D_{50}=47\ \mu\text{m}$ 漂珠的乳化炸药。储存期和热分析实验结果表明, 添加漂珠的低爆速乳化炸药储存期显著优于传统添加黏土颗粒的低爆速乳化炸药, 漂珠的加入并未引发乳化基质产生新的热分解反应, 添加 15% 漂珠的乳化炸药的热分解活化能比乳化基质只增加了 0.3%, 说明漂珠的加入并未对乳化基质热稳定性产生明显影响。

关键词: 乳化炸药; 煤基固废; 漂珠; 爆炸焊接; 低爆速炸药

中图分类号: O389

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Explosion characteristics and thermal safety of low detonation velocity emulsion explosives containing coal-based solid waste fly ash microspheres

WEI Xiao¹, CHENG Yangfan¹, ZHU Rongkang¹, SUN Renhao^{1,2}, WANG Quan¹

(1. College of Chemical and Blasting, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China;

2. College of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Abstract: In this paper, the microspheres in flying-ash are used as sensitizer and inert additive to prepare the low detonation velocity emulsion explosives. The detonation velocity and the parameters of explosive shock wave in the air of emulsion explosives were measured by the probe method, the lead column compression method and the air explosion method, respectively. The safety of emulsion explosives was tested by the storage life experiment and thermal analysis experiment. The experimental results show that the detonation velocity, the brisance, the peak pressure, the positive impulse and the positive pressure action time of shock wave of emulsion explosives increased first and then decreased with the increase of the content of flying-ash microspheres. When the content of flying-ash microspheres was 15%, the detonation performance of emulsion explosive was the best, and when the content of flying-ash microspheres was 45%, the detonation velocity of the explosive decreased obviously. Meanwhile, the detonation velocity ranged from 2191 to 2312 m/s, which can satisfy the condition of using explosive for explosive welding. In addition, it is found that the detonation performance of emulsion explosives with

* 收稿日期: 2023-04-28; 修回日期: 2023-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(12272001); 安徽省高校自然科学基金杰青项目(2023AH020026)

第一作者: 韦 箫(1999—), 男, 硕士研究生, 1823739862@qq.com

通信作者: 程扬帆(1987—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, cyf518@mail.ustc.edu.cn

$D_{50}=79\ \mu\text{m}$ flying-ash microspheres was higher than those of flying-ash microspheres with $D_{50}=116$ and $47\ \mu\text{m}$. The storage life and thermal analysis results indicate that the storage life of low detonation velocity emulsion explosives with flying-ash microspheres is significantly better than that of traditional low detonation velocity emulsion explosive with clay particles, the activation energy of thermal decomposition of the emulsion explosive with 15% flying-ash microspheres was only 0.3% higher than that of emulsion matrix. The results also show that the addition of flying-ash microspheres has no obvious effect on the thermal stability of the emulsion matrix. The research results have important reference value for green resource disposal of coal-based solid waste and formulation design of the low detonation velocity emulsion explosive.

Keywords: emulsion explosives; coal-based solid waste; fly ash microspheres; explosive welding; low detonation velocity explosives

乳化炸药是一种油包水型工业炸药, 具有良好的爆炸性能和安全性, 广泛应用于矿山开采和工程爆破等实际工程^[1-6]。一些特殊的工程爆破作业, 如爆炸焊接、隧道掘进和预裂爆破等, 对乳化炸药的爆轰性能要求也不尽相同^[7-12]。就爆炸焊接而言, 需要在乳化炸药中添加惰性稀释剂或密度调节剂, 以获得低密度、低威力的低爆速乳化炸药。传统的低爆速乳化炸药中通常会添加工业食盐、过量玻璃微球、惰性土等物质^[13-19]。然而, 以工业食盐作为惰性稀释剂会导致土地盐碱化, 对周围环境造成一定的危害; 玻璃微球密度过小, 大量使用产生较多悬浮粉尘; 黏土颗粒会造成乳化炸药稳定性差, 易失效。此外, 乳化炸药主要成分是乳化基质, 乳化基质本身不具有雷管感度, 通常采用物理和化学敏化方法使其内部产生有效“热点”, 在绝热压缩条件下引发乳化炸药的爆轰反应^[20-21]。

随着能源需求的不断上升, 火力发电仍然在当前的能源结构中占据主导地位, 粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物, 粉煤灰大量堆积不仅会造成严重的环境问题, 还会需要大片土地进行储存和处理^[22]。因此, 创新发展粉煤灰资源化技术有利于解决粉煤灰的污染问题。漂珠作为粉煤灰燃烧固废的主要成分, 是不可燃物质高温燃烧过程中发生熔融、冷却后形成的空心微珠, 具有成本低、质量轻、强度高和性质稳定等优点^[23-25]。Fang 等^[1]选用漂珠作为原料制得耐压微囊, 有效缓解了乳化炸药动压减敏问题。Anshits 等^[26]选用漂珠对乳化基质敏化, 研究了漂珠粒径对乳化炸药的爆速的影响, 得出粒径分布在 $70\sim 100\ \mu\text{m}$ 的漂珠敏化乳化炸药的爆速可以达到最佳。

综上, 采用漂珠对乳化基质进行敏化, 不仅可以提供“热点”使乳化炸药具有雷管感度, 还可以充当惰性稀释剂使乳化炸药达到特种爆破所需的低威力和低爆速的要求, 可有效实现粉煤灰变废为宝的绿色处理, 对保护生态环境有重要现实意义。

本文通过空中爆炸实验, 以炸药爆速和猛度为指标, 研究漂珠含量和粒径对乳化炸药爆轰性能的影响, 探讨其爆轰反应机理, 借助储存期和热分析实验研究添加漂珠的乳化炸药热稳定性和储存稳定性, 并与传统低爆速乳化炸药进行对比。

1 实 验

1.1 材料和仪器

采用漂珠作为敏化剂, 与乳胶基质混合均匀后制成乳化炸药。乳化基质配方见表 1。漂珠的中位粒径 D_{50} 分别为 47 、 79 和 $116\ \mu\text{m}$, 如图 1 所示。利用能谱仪对漂珠样品进行能谱分析, 获取其元素种类和元素质量占比, 从而得出样品的基本成分, 结果见表 2, 漂珠主要由 O、Al、Si、Mg 等元素组成。利用 X 射线衍射仪对漂珠进行成分分析, 可知漂珠主要化合物组成为硅酸铝, 如图 2 所示。

表 1 乳化基质组分

Table 1 Composition of emulsion matrix

组分	NH_4NO_3	NaNO_3	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{O}_6$	H_2O
质量分数/%	75	10	4	1	2	8

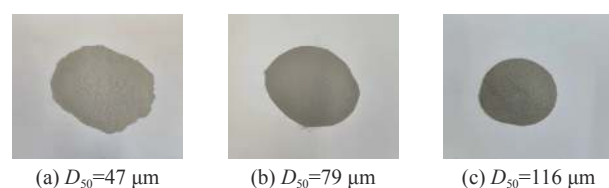


图 1 漂珠宏观图

Fig. 1 Macro picture of fly ash microspheres

表 2 漂珠元素组成

Table 2 Element composition of the fly ash microspheres

元素	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
质量分数/%	34.762	0.019	11.296	35.115	15.034	1.263	0.124	2.387

采用扫描电子显微镜对漂珠微观形貌进行观测,如图 3 所示,其中图 3(d) 为破碎处理的漂珠形貌,可以清晰看出漂珠的中空结构,能够为乳化炸药提供有效“热点”。

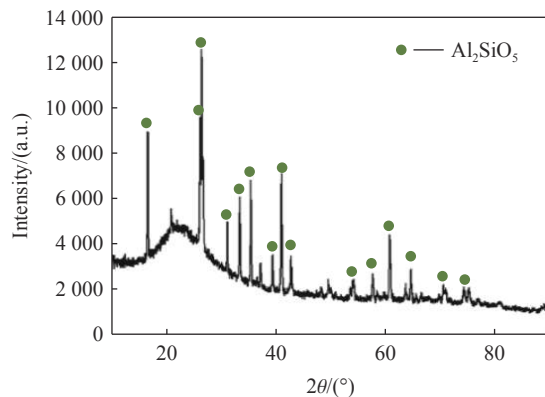


图 2 漂珠 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the fly ash microspheres

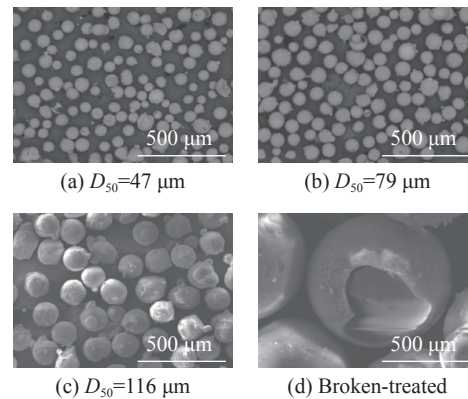


图 3 漂珠扫描电镜图

Fig. 3 SEM of the fly ash microspheres

为探究漂珠含量和粒径对乳化炸药爆轰性能的影响,选取 D_{50} 分别为 47、79、116 μm 的漂珠制备出漂珠含量分别为 5%、15%、25%、35%、45% (配方如表 3 所示) 乳化炸药,并对其爆轰性能进行了测试。

表 3 乳化炸药配方

Table 3 Emulsion explosive formulation

样本	质量分数/%		$D_{50}/\mu\text{m}$	样本	质量分数/%		$D_{50}/\mu\text{m}$	样本	质量分数/%		$D_{50}/\mu\text{m}$
	乳化基质	漂珠			乳化基质	漂珠			乳化基质	漂珠	
1	95	5	47	6	95	5	79	11	95	5	116
2	85	15		7	85	15		12	85	15	
3	75	25		8	75	25		13	75	25	
4	65	35		9	65	35		14	65	35	
5	55	45		10	55	45		15	55	45	

1.2 实验装置与方法

1.2.1 爆速和猛度测定

爆速测量装置和装药如图 4 所示,采用智能五段爆速仪 (BSW-3A, 北京海富达科技有限公司) 测量炸药爆速。实验将乳化炸药密实地压入直径为 40 mm、长度为 25 cm 的 PVC 管中,然后在每个 PVC 管装药中等间距 (50 mm) 插入 3 根探针,最后将雷管插入距离探针远的一端,以便准确测量炸药达到稳定爆轰的爆速。当爆轰波传播到探针时,高温高压的环境使得探针表面绝缘层融化,其导通状态由断路变成通路,进而被爆速仪记录。

采用铅柱压缩法测量炸药爆炸猛度,如图 5 所示。未压缩铅柱的直径和高度分别为 40 和 60 mm,在待测乳化炸药和未压缩铅柱中间垫一个厚度为 10 mm、直径为 41 mm 的钢片。每组乳化炸药实验样品均为 50 g,雷管起爆乳化炸药后测量铅柱的压缩量,用来表征乳化炸药的猛度。

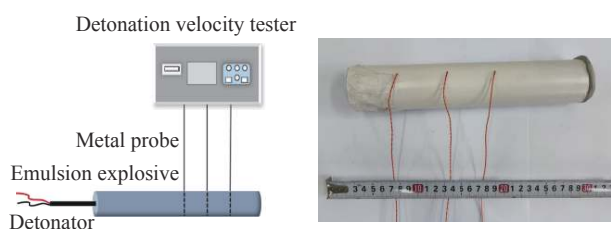


图 4 爆速测量装置和装药

Fig. 4 Detonation velocity measuring device and the charge

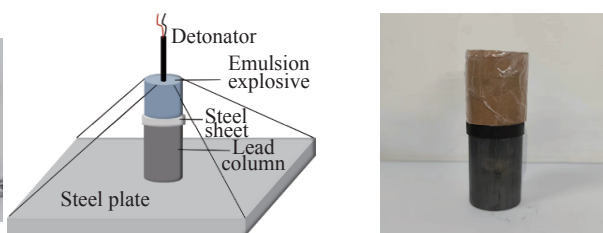


图 5 猛度测量装置和装药图

Fig. 5 Brisance measuring device and the charge diagram

1.2.2 空中爆炸实验

利用空中爆炸实验测量乳化炸药空中爆炸冲击波峰值压力。测试样品为用聚氯乙烯薄膜包裹的球形药包, 每个样品中含有 30 g 炸药, 如图 6 所示。球形药包被固定在爆炸容器中心, 药包中心距水平地面和空中爆炸传感器分别为 0.9 和 0.6 m, 保持药包中心与传感器位于同一水平面, 如图 7 所示。利用电雷管引爆乳化炸药, 并通过压力传感器和数字信号示波器记录冲击波压力, 示波器采样率为 $2.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 记录时间为 2 s。



图 6 球形乳化炸药药包

Fig. 6 A spherical emulsion explosive charge

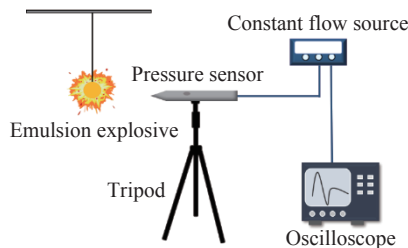


图 7 空中爆炸实验装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of air explosion experimental device

1.2.3 热分析实验

采用热重分析仪对实验样品进行非等温实验。每组实验的待测样品质量均为 3.5 mg, 样品放置在开放的氧化铝坩埚中进行加热, 同时使用氮气作为气体介质, 流量为 50 mL/min。分别以 5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等 4 组不同的升温速率从室温加热到 350 $^{\circ}\text{C}$, 观察样品的质量变化情况。

2 结果与讨论

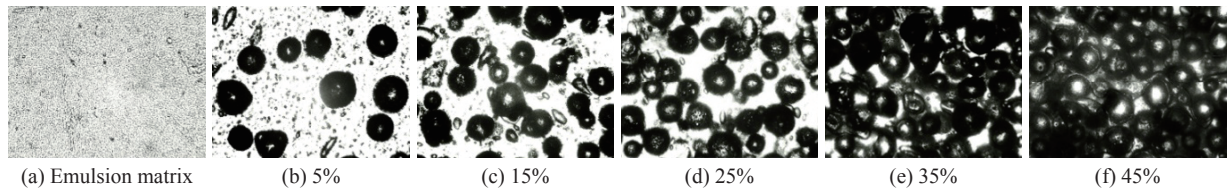
2.1 漂珠对乳化炸药物理性质的影响

实验使用的乳化基质密度为 $1.36 \text{ g}/\text{cm}^3$, 表 4 给出了添加不同含量漂珠的乳化炸药密度, 从表中可以看出漂珠质量分数在 5%~45% 范围内时, 乳化炸药密度随着漂珠含量的增加而减小。漂珠含量相同的情况下, 添加粒径为 $D_{50}=47 \mu\text{m}$ 漂珠的乳化炸药密度要比粒径为 $D_{50}=79 \mu\text{m}$ 和 $D_{50}=116 \mu\text{m}$ 时大, 这是因为漂珠粒径越大, 其内部空心结构体积越大, 导致其密度更小, 所以添加大粒径漂珠的乳化炸药密度更小。图 8 为光学显微镜拍摄的乳化基质和添加不同含量漂珠 ($D_{50}=79 \mu\text{m}$) 的乳化炸药微观形貌。图中黑色球形物质为透光性较差的漂珠。随着漂珠含量的增多, 乳化炸药中的乳化基质含量逐渐减少, 漂珠在乳化炸药中的密集程度增加。

表 4 漂珠对乳化炸药密度影响

Table 4 Effect of the fly ash microspheres on density of emulsion explosive

质量分数/%	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)		
	$D_{50}=47 \mu\text{m}$	$D_{50}=79 \mu\text{m}$	$D_{50}=116 \mu\text{m}$
5	1.34	1.33	1.31
15	1.29	1.27	1.25
25	1.25	1.22	1.16
35	1.14	1.11	1.07
45	0.99	0.97	0.91

图 8 乳化基质和不同漂珠含量($D_{50}=79\ \mu\text{m}$)乳化炸药微观形貌Fig. 8 Micrograph of emulsion matrix and explosives with different content of fly ash microspheres ($D_{50}=79\ \mu\text{m}$)

2.2 漂珠对乳化炸药爆轰性能的影响

2.2.1 漂珠含量和粒径对乳化炸药爆速和猛度的影响

添加不同漂珠含量的乳化炸药爆速和猛度如表 5 和图 9 所示,可以看出,乳化炸药爆速和猛度随着漂珠含量的增加呈现先上升后下降的趋势。当漂珠含量为 5% 时,因为漂珠含量较少,导致在炸药爆轰过程中“热点”数量不足,爆速和猛度较低;当漂珠含量为 15% 时,乳化炸药达到了最大爆速值和最大猛度,此时漂珠能够提供充足的“热点”,使乳化炸药能够爆轰完全;当漂珠含量大于 15% 时,乳化炸药的爆速和猛度随漂珠含量的增大呈线性减小的趋势,并在漂珠含量为 45% 时达到最小,这是因为虽然适量的漂珠在乳化炸药中可以充当“热点”结构,但是由于其主要成分是惰性物质硅酸铝,过量的漂珠会使爆轰波在传播过程中受到阻碍而衰减^[27],从而降低乳化炸药的爆速,并且由于过量的漂珠会导致乳化炸药的密度降低,使乳化炸药中乳化基质的含量减少,在爆炸反应中稀释了爆轰反应区的能量,从而使前沿冲击波的压力降低,进而影响其爆速和猛度^[28]。

表 5 添加不同含量漂珠($D_{50}=47, 79$ 和 $116\ \mu\text{m}$)乳化炸药的爆速和猛度Table 5 Detonation velocities and intensities of emulsion explosives with different content of fly ash microspheres ($D_{50}=47, 79$ and $116\ \mu\text{m}$)

质量分数(%)	爆速/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)			猛度/mm		
	$D_{50}=47\ \mu\text{m}$	$D_{50}=79\ \mu\text{m}$	$D_{50}=116\ \mu\text{m}$	$D_{50}=47\ \mu\text{m}$	$D_{50}=79\ \mu\text{m}$	$D_{50}=116\ \mu\text{m}$
5	2703	2836	2492	14.3	14.4	14.0
15	4394	4488	4314	15.8	16.1	15.5
25	3707	3826	3650	11.7	11.9	11.5
35	3138	3262	2999	7.6	8.0	7.2
45	2237	2312	2191	4.0	4.3	3.5

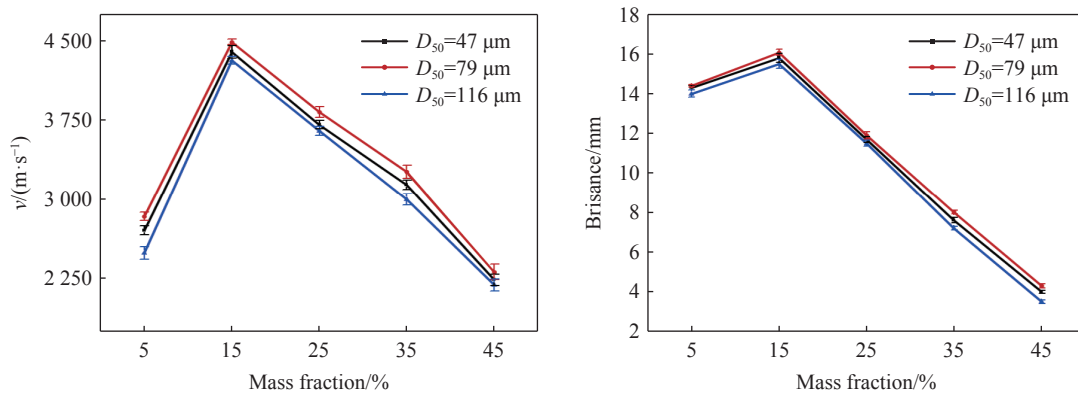


图 9 漂珠含量及粒径对于炸药爆速(左)和猛度(右)的影响

Fig. 9 Influence of mass fraction and particle size of the fly ash microspheres on the detonation velocity (left) and brisance (right) of the explosive

从表 5 和图 9 可以发现, 在漂珠含量相同的情况下, 添加粒径 $D_{50}=79 \mu\text{m}$ 漂珠乳化炸药的爆速和猛度均高于添加漂珠粒径 $D_{50}=47$ 和 $116 \mu\text{m}$ 的乳化炸药。漂珠的空心结构在乳化炸药中可以充当敏化气泡。乳化炸药中的敏化气泡在冲击波绝热压缩下会形成“热点”, 当敏化气泡过小时, 由于作用在其表面的能量过小, 其内部温度影响了有效“热点”数量; 当敏化气泡过大时, 敏化气泡内部气体所受平均能量小, 同样影响“热点”的形成。所以粒径 $D_{50}=79 \mu\text{m}$ 漂珠形成的“热点”比例和效率更高, 在相同漂珠含量的情况下, 其敏化的乳化炸药爆轰性能更好。这是因为实验用漂珠的壁厚为 $8\sim 10 \mu\text{m}$ ^[1], $D_{50}=79 \mu\text{m}$ 漂珠内部空心结构尺寸为 $59\sim 63 \mu\text{m}$, 符合乳化炸药敏化气泡的最佳尺寸^[2]。

2.2.2 漂珠对乳化炸药冲击波参数的影响

图 10 为添加不同含量漂珠 ($D_{50}=79 \mu\text{m}$) 乳化炸药的爆炸冲击波压力时程曲线, 对应冲击波峰值压力 p_{max} 、正压持续时间 t_+ 和正相冲量 I_+ 取值如表 6 所示。其中, 正相冲量为:

$$I_+ = \int_0^{t_+} p(t) dt \quad (1)$$

式中: $p(t)$ 为 t 时刻的正压力。

可以看出, 乳化炸药爆炸冲击波峰值压力、正压持续时间和正相冲量随着漂珠含量的增加, 呈现先上升后下降的变化趋势, 当漂珠含量为 15% 时, 乳化炸药爆炸冲击波峰值压力、正压持

续时间和正相冲量达到最大值。这是因为适量的漂珠会在乳化炸药中充当敏化剂, 使乳化炸药能够被正常起爆, 但是随着漂珠含量的增多, 乳化炸药中的乳化基质的含量会减少, 过量的漂珠不仅不参与爆轰反应, 还会降低炸药的装药密度, 且爆轰波在穿透过量的漂珠内部空腔时也会造成爆轰波超压、正压时间和正相冲量的损失。此外, 过量漂珠的吸热、破碎和位移等物理变化会消耗爆轰反应区的能量^[29], 导致乳化炸药的爆炸冲击波峰值压力下降。乳化炸药空中冲击波峰值压力与漂珠含量和粒径的关系如图 11 所示, 可以看出, 在相同漂珠含量下, $D_{50}=79 \mu\text{m}$ 的乳化炸药冲击波峰值压力高于 $D_{50}=47$ 和 $116 \mu\text{m}$ 对应的乳化炸药, 这是因为 $D_{50}=79 \mu\text{m}$ 的漂珠在绝热压缩作用下形成的有效“热点”最多, 乳化炸药爆轰反应的更加完全。

表 6 添加不同含量漂珠 ($D_{50}=79 \mu\text{m}$) 乳化炸药的冲击波参数

Table 6 Shock wave parameters of emulsion explosives with different contents of fly microspheres ($D_{50}=79 \mu\text{m}$)

质量分数/%	p_{max} /kPa	t_+ / μs	I_+ /(Pa·s)
5	71.16	475.0	14.52
15	102.03	498.1	19.07
25	92.17	487.3	17.68
35	66.67	464.7	13.39
45	42.59	426.3	8.75

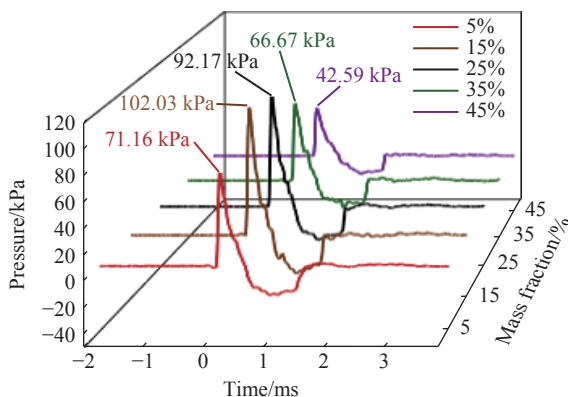


图 10 添加不同含量漂珠 ($D_{50}=79 \mu\text{m}$) 乳化炸药的 压力-时间曲线

Fig. 10 Pressure-time curves of emulsion explosive with different content of fly ash microspheres ($D_{50}=79 \mu\text{m}$)

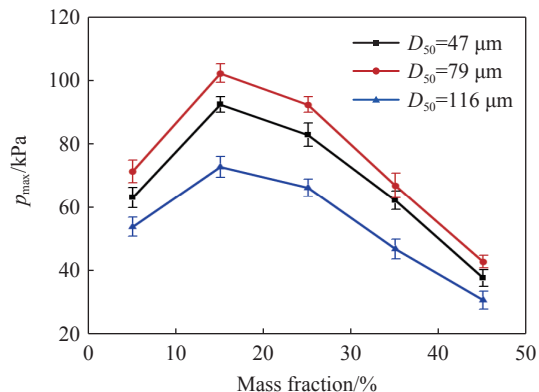


图 11 不同粒径漂珠含量对乳化炸药空中冲击波 峰值压力的影响

Fig. 11 Effect of the fly ash microspheres content of different particle size on peak pressure of air shock wave of emulsion explosive

2.2.3 爆轰机理分析

漂珠敏化的乳化炸药在被起爆时,在雷管产生的起爆冲击波作用下,漂珠颗粒破裂,内部的气体被绝热压缩从而形成“热点”,进而引发附近可爆组分的化学反应,为爆轰波提供能量^[27]。对于乳化炸药而言,由于乳化基质中加入适量的漂珠可以为炸药提供有效“热点”,但是过量的漂珠起到一个惰性剂的作用,如图 12 所示。一方面,随着漂珠含量不断增加,乳化炸药单位体积能量密度降低,单位体积炸药爆炸所释放的总能量减少,为了保证爆轰反应能够稳定传递下去,波后化学反应区的宽度被迫拓宽;另一方面,漂珠吸热、破碎和位移需要消耗一部分爆轰能量^[29],漂珠含量越高,则爆轰能量消耗越多,化学反应区的反应速度越慢,使得波后化学反应区进一步被拓宽。此外,爆轰产物向两侧膨胀的过程中会产生径向稀疏波进入化学反应区,随着化学反应区的拓宽,稀疏波的影响越明显^[27,30],导致反应区的能量密度的减小、化学反应速度和冲击波波阵面的强度降低。而化学反应区宽度越大,则充分反应的时间越久,体现在炸药的爆轰参数上就是炸药爆速越低。

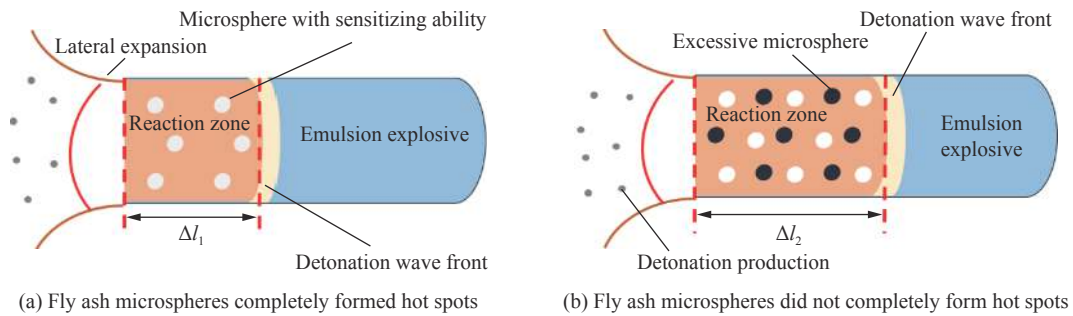


图 12 不同含量漂珠乳化炸药爆轰示意图

Fig. 12 Detonation schematic diagram of emulsion explosive with different content fly ash microspheres

2.3 漂珠含量对乳化炸药储存稳定性和热稳定性的影响

2.3.1 储存期实验

炸药爆轰性能是否保持稳定是衡量炸药储存性能优良的关键。表 7 给出了添加不同含量漂珠的乳化炸药储存 7 d 和 30 d 爆轰性能,及其现场制备的乳化炸药(对照组)进行了对比。可以看出:炸药储存 7 d 其爆轰性能仍能相对保持稳定;储存 30 d 后,乳化炸药爆轰性能有所下降,尤其是漂珠含量为 35% 和 45% 时,下降程度较为明显,这是因为添加含量较多的漂珠会对油包水结构界面的稳定性造成一定影响,随着储存时间增加,界面膜稳定性受到的影响越大,乳化基质容易析晶而降低爆轰性能。Zhou 等^[28]利用黏土颗粒制备的爆炸焊接用低爆速乳化炸药,在黏土颗粒含量为 20% 时,储存 7 d 后即失去雷管感度。相比之下,漂珠制备的爆炸焊接用低爆速乳化炸药在储存稳定性具有很大优势。

表 7 不同储存时间下的乳化炸药($D_{50} = 79 \mu\text{m}$)
爆炸冲击波峰值压力

Table 7 Peak pressure of explosion shock wave of emulsion explosives at different storage time ($D_{50} = 79 \mu\text{m}$)

质量分数/%	冲击波峰值压力/kPa			下降比例/%	
	0 d后	7 d后	30 d后	7 d后	30 d后
5	71.16	68.77	65.31	3.36	8.22
15	102.03	99.36	94.03	2.62	7.84
25	92.17	90.72	86.56	1.57	6.09
35	66.67	62.28	55.49	6.58	16.77
45	42.59	40.35	33.70	5.26	20.87

2.3.2 热分析实验

乳化炸药处于亚稳定状态,在其生产后储存或者运输过程中都会发生缓慢的热分解反应,若热量不能及时释放,就有可能造成热量积累进而发生意外燃烧爆炸等严重后果^[31]。为研究漂珠对乳化基质热分解特性影响,对纯乳化基质和制备的漂珠含量为 15%、35% 的乳化炸药取样进行热分析实验,其热重曲线如图 13 所示。可以看出,样品的受热分解主要分为 3 个阶段:第 1 阶段为 25~179 °C,此时 3 组样

品的热重曲线都缓慢的下降, 乳化基质、15% 漂珠含量乳化炸药和 35% 漂珠含量乳化炸药的质量损失分别为 9.1%、7.8% 和 5.5%。这一阶段的质量损失主要为乳化基质间游离水、乳化基质受热破乳产生的水蒸气和部分油相的挥发, 其中乳化炸药质量损失较乳化基质少的原因因为 15% 和 35% 漂珠含量乳化炸药所含的乳化基质质量就少于纯乳化基质组。第 2 阶段为 179~290 °C, 3 组样品的热重曲线均迅速下降, 纯乳化基质、15% 和 35% 漂珠含量乳化炸药的质量损失分别为 79.3%、68.7% 和 50.5%。此阶段出现质量损失的原因主要是在高温作用下硝酸铵、硝酸钠和部分油相的分解挥发。第 3 阶段为 290~350 °C, 热重曲线趋于稳定, 样品质量损失极小, 主要为样品中硝酸钠的分解产物亚硝酸钠发生缓慢分解反应。350 °C 时乳化基质、15% 和 35% 漂珠含量乳化炸药的质量为初始质量的 6.1%、20.7% 和 43.0%, 残留固体主要成分为无机盐以及化学性质稳定的漂珠。可见, 漂珠的加入并未导致乳化基质在高温加热状态下产生新的分解反应。

如图 13 所示, 乳化炸药的热分解过程与乳化基质的热分解过程相似, 并且添加 15% 和 35% 漂珠的乳化炸药热分解后最终残留固体质量与其所含漂珠含量接近, 因此可以认为漂珠的加入对乳化基质的热分解未造成明显的变化, 乳化炸药的热分解仅为其乳化基质热分解。

为了进一步明确添加漂珠后乳化基质的热稳定性是否发生变化, 在质量损失率为 50% 时, 对 4 组升温速率下热重实验数据利用转化率法^[32] 计算了纯乳化基质、15% 漂珠含量乳化炸药(漂珠 $D_{50}=79 \mu\text{m}$) 的热分解活化能, 以代表整个分解过程的平均活化能。该方法利用相同转化率 α 对应不同升温速率 β 的温度数据计算活化能 E , 积分方程为:

$$\lg\beta = \lg[AE/(G(\alpha)R)] - 2.315 - 0.4567E/RT \quad \alpha = 100 - \alpha_t \quad (2)$$

式中: $G(\alpha)$ 为积分机理函数; α_t 为 t 时刻样品剩余的质量百分数; T 为大气温度; R 为理想气体常数; A 为指前因子。

图 14 为 4 组不同升温速率下乳化基质和 15% 漂珠含量(漂珠 $D_{50}=79 \mu\text{m}$) 乳化炸药的热重曲线。表 8 显示了 4 组不同升温速率下试样分解率达到 50% 时所对应的温度, 通过式 (2) 对 4 个数据点进行拟

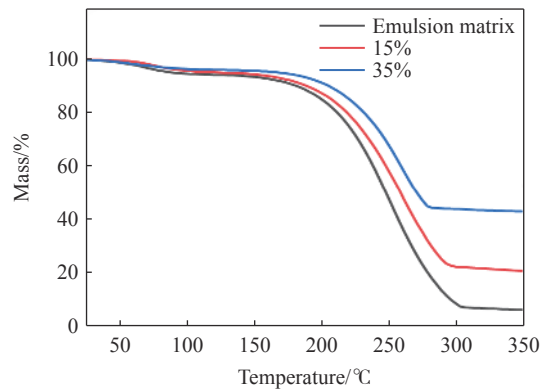


图 13 5 °C/min 升温速率下乳化基质和乳化炸药的 TG 曲线

Fig. 13 TG curve of emulsion matrix and emulsion explosive at 5 °C/min heating rate

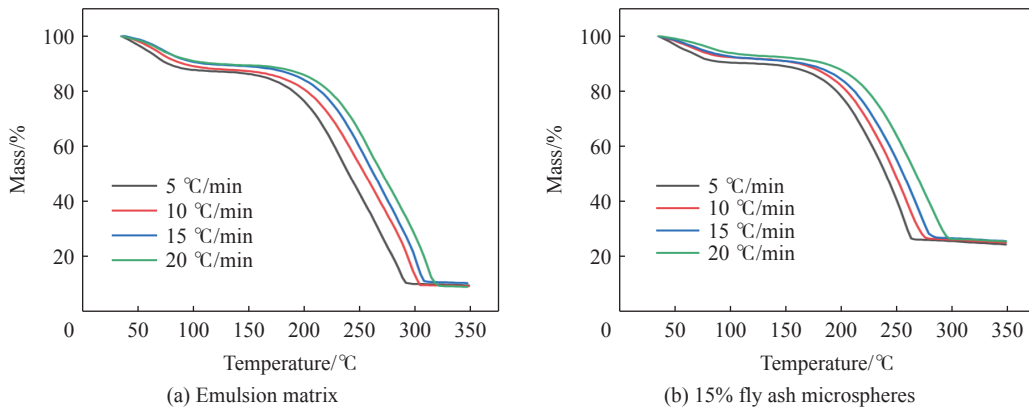


图 14 4 组不同升温速率下的热重曲线

Fig. 14 Thermal gravity curves of emulsion explosives at four different heating rates

合计算可得乳化基质热分解活化能为 111.76 kJ/mol, 15% 漂珠含量乳化炸药热分解活化能 114.87 kJ/mol, 其热分解活化能较乳化基质增加约 0.3%, 说明漂珠的加入对乳化基质的热稳定性几乎没有影响。

表 8 不同加热速率下样品分解 50% 的相应温度

Table 8 The corresponding temperature of sample decomposition of 50% at different heating rates

升温速率/(K·min ⁻¹)	温度/K	
	乳化基质	含15%漂珠
5	513.98	512.40
10	526.65	525.78
15	535.65	532.65
20	542.15	541.49

3 结 论

(1) 乳化炸药的爆轰性能均随漂珠含量或粒径的增加均呈先增大后减小的趋势。当漂珠含量为 15% 且粒径为 79 μm 时, 乳化炸药表现出最佳的爆轰性能; 当漂珠含量为 45% 时, 添加漂珠 $D_{50}=47, 79, 116 \mu\text{m}$ 的乳化炸药爆速范围为 2 191~2 312 m/s, 满足爆炸焊接炸药的使用条件。

(2) 添加漂珠的低爆速乳化炸药储存期较添加黏土颗粒的乳化炸药显著增强, 漂珠的加入并未引发乳化基质产生新的热分解反应, 添加 15% 漂珠的乳化炸药的热分解活化能比乳化基质只增加了 0.3%, 说明了漂珠的加入并未对乳化基质热稳定性产生明显影响。

(3) 以漂珠充当敏化剂和惰性剂双重作用所制备的乳化炸药具有制备成本低、爆轰参数稳定可调及固废绿色处理等优点, 在爆炸焊接、光面爆破和预裂爆破等领域具有重大的应用前景。

参考文献:

- [1] FANG H, CHENG Y F, TAO C, et al. Effects of content and particle size of cenospheres on the detonation characteristics of emulsion explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 39(2): 197–214. DOI: 10.1080/07370652.2020.1770896.
- [2] CHENG Y F, YAN S L, MA H H, et al. A new type of functional chemical sensitizer MgH_2 for improving pressure desensitization resistance of emulsion explosives [J]. *Shock Waves*, 2016, 26(2): 213–219. DOI: 10.1007/s00193-015-0585-0.
- [3] TAO C, CHENG Y F, FANG H, et al. Fabrication and characterization of a novel underground mining emulsion explosive containing thickening microcapsules [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(6): 932–941. DOI: 10.1002/prop.201900351.
- [4] 汪旭光. 乳化炸药 [M]. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
WANG X G. Emulsion explosives [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [5] MAHADEVAN E G. Ammonium nitrate explosives for civil applications: slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013.
- [6] 李子涵, 程扬帆, 王浩, 等. 负压环境对乳化炸药爆炸温度场和有害效应的影响 [J]. *爆炸与冲击*, 2023, 43(8): 082301. DOI: 10.11883/bzycj-2023-0106.
LI Z H, CHENG Y F, WANG H, et al. Influences of negative pressure conditions on the explosion temperature field and harmful effects of emulsion explosive [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2023, 43(8): 082301. DOI: 10.11883/bzycj-2023-0106.
- [7] 方安明, 方应飞, 夏治园. 低爆速粉状乳化炸药在光面爆破中的应用 [J]. *火工品*, 2023(5): 69–73. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.05.013.
FANG A M, FANG Y F, XIA Z Y. Application of low detonation velocity powder emulsion explosive in smooth blasting [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2023(5): 69–73. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2023.05.013.
- [8] 陈啸林, 张智宇, 王凯, 等. 某露天矿山预裂爆破参数优选与试验研究 [J]. *高压物理学报*, 2023, 37(6): 065301. DOI:

- 10.11858/gywlb.20230692.
- CHEN X L, ZHANG Z Y, WANG K, et al. Optimization and experimental study of pre-splitting blasting parameters in a certain open-pit mine [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2023, 37(6): 065301. DOI: 10.11858/gywlb.20230692.
- [9] SHERPA B B, KUMAR P D, UPADHYAY A, et al. Low velocity of detonation explosive welding (LVEW) process for metal joining [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(10): 1554–1565. DOI: 10.1002/prop.202000019.
- [10] CHEN X, INAO D, TANAKA S, et al. Explosive welding of Al alloys and high strength duplex stainless steel by controlling energetic conditions [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 58: 1318–1333. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.09.037.
- [11] 邓伟, 陆明, 田晓洁. 爆速对爆炸焊接铝/不锈钢复合管界面及结合性能的影响 [J]. *爆炸与冲击*, 2015, 35(1): 82–88. DOI: 10.11883/1001-1455(2015)01-0082-07.
- DENG W, LU M, TIAN X J. Influence of detonation velocity on interface and combination performances of Al/316L composite tube by explosive welding [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2015, 35(1): 82–88. DOI: 10.11883/1001-1455(2015)01-0082-07.
- [12] POMASONCCO-NAJARRO A, TRUJILLO-VALERIO C, ARAUZO-GALLARDO L, et al. Pre-split blasting design to reduce costs and improve safety in underground mining [J]. *Energy Reports*, 2022, 8(S9): 1208–1225. DOI: 10.1016/j.egy.2022.07.109.
- [13] 钱海, 吴红波, 邢化岛, 等. 铝粉含量和粒径对乳化炸药作功能力的影响 [J]. *火炸药学报*, 2017, 40(1): 40–44. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2017.01.008.
- QIAN H, WU H B, XING H D, et al. Effect of aluminum content and particle size on the power of emulsion explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(1): 40–44. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2017.01.008.
- [14] 李雪交, 缪广红, 杨明, 等. 蜂窝型低爆速乳化炸药的制备及应用 [J]. *火炸药学报*, 2018, 41(2): 153–158. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2018.02.009.
- LI X J, MIAO G H, YANG M, et al. Preparation and application of low detonation emulsion explosive with honeycomb structure [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(2): 153–158. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2018.02.009.
- [15] 周国安, 马宏昊, 沈兆武, 等. 以黏土颗粒为惰性剂的低爆速乳化炸药爆炸性能及爆轰机理 [J]. *火炸药学报*, 2018, 41(3): 289–293, 302. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2018.03.013.
- ZHOU G A, MA H H, SHEN Z W, et al. Detonation properties and mechanism of low detonation velocity emulsion explosives with clay particles as the inert agents [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 289–293, 302. DOI: 10.14077/j.issn.1007-7812.2018.03.013.
- [16] 孙宝亮, 黄文尧, 汪泉, 等. 硅藻土为载体的低爆速乳化炸药制备与性能 [J]. *含能材料*, 2023, 31(1): 26–34. DOI: 10.11943/CJEM2022092.
- SUN B L, HUANG W Y, WANG Q, et al. Preparation and performance of diatomite emulsion explosive with low detonation velocity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(1): 26–34. DOI: 10.11943/CJEM2022092.
- [17] 高玉刚. 珍珠岩对乳化炸药爆炸性能的影响 [J]. *火工品*, 2021(2): 49–52. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.013.
- GAO Y G. The effect of perlite on explosion property of emulsion explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2023(2): 26–34. DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.013.
- [18] DERIBAS A A, MEDVEDEV A E, RESHETNYAK A Y, et al. Detonation of emulsion explosives containing hollow microspheres [J]. *Doklady Physics*, 2003, 48(4): 163–165. DOI: 10.1134/1.1574370.
- [19] XIA H B, WANG S G, BEN H F. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al explosive cladding [J]. *Materials & Design*, 2014, 56: 1014–1019. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.012.
- [20] YUNOSHEV A S, SIL'VESTROV V V, PLASTININ A V, et al. Influence of artificial pores on the detonation parameters of an emulsion explosive [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2017, 53(2): 205–210. DOI: 10.1134/s0010508217020113.
- [21] MEDVEDEV A E, FOMIN V M, RESHETNYAK A Y. Mechanism of detonation of emulsion explosives with microballoons [J]. *Shock Waves*, 2008, 18(2): 107–115. DOI: 10.1007/s00193-008-0141-2.
- [22] WANG M, CHEN D, WANG H, et al. A review on fly ash high-value synthesis utilization and its prospect [J]. *Green Energy*

- and Resources, 2024, 2(1): 100062. DOI: 10.1016/j.gerr.2024.100062.
- [23] EARY L E, RAI D, MATTIGOD S V, et al. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1990, 19(2): 202–214. DOI: 10.2134/jeq1990.00472425001900020005x.
- [24] LIU J Q, ZHANG X M, WANG Y C, et al. Study on the effect of the density and incorporation amount of coal fly ash hollow microspheres on the fire performance of epoxy resin [J]. *Materialstoday Communications*, 2023, 34: 105213. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.105213.
- [25] ZONG Y B, WAN Q L, CANG D Q. Preparation of anorthite-based porous ceramics using high-alumina fly ash microbeads and steel slag [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 22445–22451. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.003.
- [26] ANSHITS A G, ANSHITS N N, DERIBAS A A, et al. Detonation velocity of emulsion explosives containing cenospheres [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(5): 591–598. DOI: 10.1007/s10573-005-0074-3.
- [27] 张宝平, 张庆明, 黄风雷. 爆炸物理学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001.
- [28] ZHOU G A, MA H H, SHEN Z W, et al. Study on a new cleaner emulsion explosive containing common clay [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(8): 789–798. DOI: 10.1002/prop.201700282.
- [29] CHENG Y F, MENG X R, FENG C T, et al. The effect of the hydrogen containing material TiH_2 on the detonation characteristics of emulsion explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(6): 585–591. DOI: 10.1002/prop.201700045.
- [30] KESHAVARZ M H. Simple correlation for predicting detonation velocity of ideal and non-ideal explosives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 762–769. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.117.
- [31] XU S, TAN L, LIU J P, et al. Cause analysis of spontaneous combustion in an ammonium nitrate emulsion explosive [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 43: 181–188. DOI: 10.1016/j.jlp.2016.05.010.
- [32] 郭瑞, 李南, 张新燕, 等. 微米/纳米 PMMA 粉尘爆炸抑制过程中压力特性与热化学动力学的相关性 [J]. *爆炸与冲击*, 2023, 43(12): 125401. DOI: 10.11883/bzycj-2023-0058.
- GUO R, LI N, ZHANG X Y, et al. Correlation between pressure characteristics and thermochemical kinetics during suppression of micro/nano PMMA dust explosion [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2023, 43(12): 125401. DOI: 10.11883/bzycj-2023-0058.

(责任编辑 王小飞)